BROMDERIVATE DES o-AMIDO- UND o-OXYBENZALDEHYDS

JULIUS MÜLLER.

Bromderivate des o-Amido- und o-Oxybenzaldehyds.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDOVICI MAX. BIBL.

Vorgelegt von

Julius Müller

aus **Zweibrücken.**

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1909.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meiner lieben Mutter.

Meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. A. Lipp und Herrn Prof. Dr. G. Rohde spreche ich auch an dieser Stelle für die jederzeit bereitwilligst gewährte Unterstützung und das mir bezeugte Wohlwollen während meiner Studienzeit und speziell bei Anfertigung nachstehender Arbeit, meinen allerherzlichsten Dank aus.

Das Gebiet der substituierten Benzaldehyde ist lange Zeit wenig bearbeitet worden. Erst nachdem Baeyer und Drewsen[1]) die bekannte Synthese des Indigos aus o-Nitrobenzaldehyd und Aceton gefunden hatte, wurde das Interesse an diesen Verbindungen vermehrt, und im besonderen bildete die Darstellung des o-Nitrobenzaldehyds selbst und seiner Substitutionsprodukte für längere Zeit den Gegenstand vieler Arbeiten. Wurden so auch manche Lücken ausgefüllt, so blieben diese doch bei anderen substituierten Benzaldehyden nach wie vor gross. So ist zum Beispiel von den 2 der Theorie nach möglichen Mono-Nitro p-Oxybenzaldehyden nur der 3-Nitro-p-Oxybenzaldehyd bekannt. Von den 6 Dinitrobenzaldehyden ist nur der 2-4-Aldehyd dargestellt. Amido-Oxybenzaldehyde sind überhaupt noch nicht beschrieben worden. Von den Bromsalicylaldehyden kennt man nur den 5-Bromsalicylaldehyd. Um in etwas zur Ausfüllung dieser Lücken beizutragen, habe ich mich der Darstellung der Bromsalicylaldehyde zugewandt, und den 3- und 4-Bromsalicylaldehyd dargestellt. Dabei gelangte ich ausserdem zu dem 4-Brom-o-Amidobenzaldehyd und zu einer einfachen Darstellung eines von Bamberger und Demuth[2]) bereits erhaltenen Dibrom-o-Amidobenzaldehyds. In letzterem ist die Stellung der beiden Bromatome noch unbekannt.

Zur Einführung sei mir gestattet, einen Überblick über die bis jetzt bekannt gewordenen Mono-Halogenderivate der Amido- und Oxybenzaldehyde zu geben.

Von Benzaldehyden, welche eine Amidogruppe und ein Halogenatom enthalten, sind 3 beschrieben worden.

---

[1]) B. B. 15. 2861. (1882).

[2]) B. B. 34. 1338. (1901).

Es sind dies der 2-Chlor-5-Amido-, 2-Chlor-4-Amido- und der 4-Chlor-2-Amidobenzaldehyd. Den ersteren, beziehungsweise sein salzsaures Salz erhielten Cohn und Blau[1]) durch Reduktion des entsprechenden Chlornitrobenzaldehyds mit überschüssigem Natriumbisulfit und Verkochen der schwefligen Säure nach Zusatz von Salzsäure, als amorphen Körper. Von dem freien Amidoaldehyd erwähnen die Verfasser nichts.

2-Chlor-4-Amidobenzaldehyd wird nach einem Patent von Geigy & Co, Basel[2]) durch Einwirkung von in Alkalien gelöstem Schwefel auf o-Chlor-p-Nitrotoluol erhalten.

Der 2-Amido 4-Chlorbenzaldehyd wurde von Sachs und Sichel[3]) beschrieben, welche ihn nach dem Verfahren von Knecht[4]) durch Reduktion des entsprechenden Nitrochlorbenzaldehyd mit Titansesquichlorid in salzsaurer Lösung erhielten. Auf die Arbeit von Sachs und Sichel werde ich noch zurückkommen. Mono-Brom- oder auch Jod-Amidobenzaldehyde sind noch nicht bekannt geworden

In Bezug auf Mono-Kalogenderivate der Oxyaldehyde erwähne ich zunächst die Arbeit von Herzfeld[5]), in welcher Angaben über die Gewinnung von Mono-Halogen-p-Oxybenzaldehyden gemacht werden. Bei einer Wiederholung der Herzfeld'schen Versuche wurde von C. Paal jedoch gefunden, dass die als Mono-Brom- und Mono-Jod-p-Oxybenzaldehyd von Herzfeld beschriebenen Verbindungen nicht Mono- sondern Disubstitutionsprodukte sind[6]). Den analogen Chlor-p-Oxybenzaldehyd hat Paal nicht in seine Untersuchungen einbezogen. Paal erhielt den Mono-Brom-p-Oxybenzaldehyd (Brom nimmt die m. Stellung zur Aldehydgruppe ein) durch Bromieren in Chloroformlösung. Nach seinen Angaben wird 1 Teil p-Oxybenzaldehyd in 15 Teilen

---

[1]) Monatshefte für Chemie 25. 368. (1904).
[2]) D.R.P. No. 86874. Frdl. IV. 137.
[3]) B. B. 37. 1873. (1904).
[4]) B. B. 35. 2712. (1902).
[5]) B. B. 10. 2196. (1877).
[6]) B. B. 28. 2407. (1895).

Chloroform gelöst. Unter Schütteln und Kühlen wird die berechnete Menge Brom (1 Mol) in Chloroformlösung zugegeben und der resultierende Aldehyd aus heissem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt 124°.

Die Mono-Jodverbindung erhielt Paal in geringer Menge und in nicht ganz reinem Zustand, als er p-Oxybenzaldehyd nach den Angaben von Herzfeld jodierte. Hauptprodukt ist jedoch auch in diesem Falle die Dijodverbindung.

Nach der Arbeit von Paal waren Zweifel über die Richtigkeit der Angaben Herzfeld's auch hinsichtlich seines Mono-Chlor-p-Oxybenzaldehyds sehr berechtigt. Diese Zweifel fanden eine Bestätigung, als Auwers und Reis[1]) bei der Chlorierung von p-Oxybenzaldehyd in eisessigsaurer Lösung ein Dichlorprodukt erhielten, das gereinigt bei 156° schmolz, nur wenige Grade höher als das Herzfeld'sche Produkt. Die Frage ob Herzfeld denselben Körper in Händen gehabt hat, oder ob der Herzfeld'sche Körper wirklich Monoprodukt gewesen ist, das zufälliger Weise annähernd denselben Schmelzpunkt wie das Dichlorprodukt besitzt, blieb zunächst noch offen.

Entschieden wurde die Frage durch Biltz[2]), dem es gelang, ein einwandfreies Monochlorderivat vom Schmelzpunkt 138—139 darzustellen. Herzfeld's Chlorderivat, für welches er einen Sckmelzpunkt von 148—149° angibt, ist demnach wohl ein Gemisch von Mono- und Disubstitutionsprodukt gewesen.

Biltz stellte das Monochlorderivat so dar, dass er in eine 1% Lösung von Aldehyd in Chloroform unter Eiskühlung, nicht ganz die zur Einführung von einem Atom nötige Menge Chlor einleitet. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibende Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann, wie schon angegeben, bei 138—139°.

---

[1]) B. B. 29. 2356. (1896).
[2]) B. B. 37. 4031. (1904).

Da vom m-Oxybenzaldehyd Mono-Halogenderivate noch nicht beschrieben sind, erübrigt mir nur noch einige Worte über die bekannten Mono-Halogensalicylaldehyde zu sagen.

5-Chlor- und auch 5-Bromsalicylaldehyd sind längst bekannte Körper und wurden schon 1839 von Piria[1]) bei Untersuchungen über Salicin, dem Bitterstoff der Weidenrinde, erhalten. Er behandelte Salicin, von welchem wir jetzt wissen, dass es ein Glycosid von der Formel:

$$\begin{matrix} & OC_6H_{11}O_5 \\ & / \\ C_6H_4 & \\ & \backslash \\ & CH_2OH \end{matrix}$$

ist, mit einem Gemenge von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, wobei dieses in Ameisensäure, Kohlensäure und ein ätherisches Öl zerfiel, welches er Salicylwasserstoff nannte. Aus diesem Öl, welches Salicylaldehyd war, erhielt Piria durch Behandeln mit Chlor oder Brom bei gewöhnlicher Temperatur die entsprechenden Halogenverbindungen, welche er als Chlor- resp. als Bromsalicyl bezeichnete. Die Körper wurden später auch von Lowig[2]) erhalten, doch auch hier wurde eine Angabe des Schmelzpunktes unterlassen. Erst Bradley und Dains[3]) gaben für Monochlorsalicylaldehyd den Schmelzpunkt 99,5° und für Monobromsalicylaldehyd 104—105° an, während die Stellung der Halogenatome durch Vissel[4]) festgestellt wurde.

Die genaue Darstellungsweise von Monochlorsalicylaldehyd wurde von Biltz und Stepf[5]) angegeben. Nach ihren Angaben verfährt man folgendermassen: 20 gr Salicylaldehyd werden in einem Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt und ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet. Nach einer Stunde ist die Hauptmenge chloriert. Beim

---

[1]) A. 30. 151.
[2]) Berzelius Jahrbuch 20. 311.
[3]) Amer. chem. Journ. 14. 295. (1892). vgl. B. B. 22. 1135.
[4]) Dissertation. Marburg 1896. vgl. C. C. 97, II. 1075.
[5]) B. B. 37. 4022. (1904).

Abkühlen erstarrt die Mischung. Erwärmt man mit Alkohol (30 gr) so geht sie in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert dann der Mono-Chlorsalicylaldehyd in grossen glänzenden Blättchen aus, welche bei 99,5° schmelzen.

Den 5-Bromsalicylaldehyd erhält man in guter Ausbeute nach dem von Paal für die Darstellung des Brom-p-Oxybenzaldehyds angegebenen Verfahren, durch Bromieren von Salicylaldehyd in Chloroformlösung[1]). Er bildet Blättchen, die bei 104—105° schmelzen.

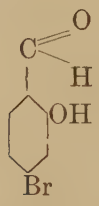
Von den 4 der Theorie nach möglichen Isomeren ist er der einzige, der bis jetzt bekannt ist.

---

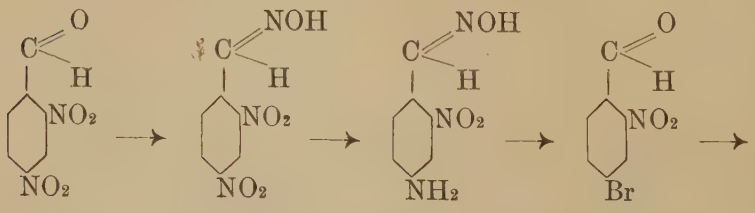
[1]) Auwers und Welker. B. B. 31. 3042. (1398).

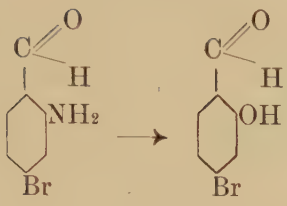
I.

4-Brom-Salicylaldehyd.



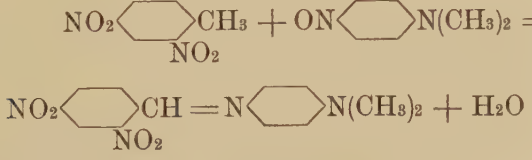
Der Weg zur Darstellung dieses Aldehyds ist recht mühsam und durchläuft viele Etappen, wodurch die Ausbeuten natürlich sehr beeinträchtigt werden. Das Ausgangsmaterial bildet der 2-4-Dinitrobenzaldehyd. Sein Aldoxim wird mit Schwefelammonium partiell reduziert, wobei die para-Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt wird. Das Nitroamidobenzaldoxim wird diazotiert und die Diazogruppe durch Brom ersetzt. Dadurch entsteht 4-Brom-2-Nitrobenzaldehyd, da bei dieser Reaktion gleichzeitig die Oximgruppe abgespalten wird. Es folgt nun die Reduktion der zweiten Nitrogruppe, Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl. Der Gang der Prozesse lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:





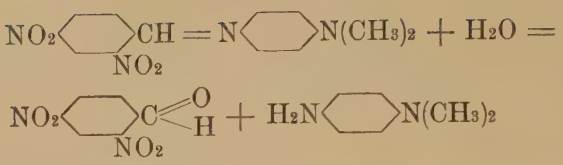
Darstellung des 2-4-Dinitrobenzaldehyds.

2-4-Dinitrobenzaldehyd wurde gleichzeitig von Cohn und Friedländer[1]), sowie von Sachs, Kempf und Everding[2]) dargestellt. Die beiden ersten Autoren gewannen ihn durch Oxydation verschiedener 2-4-Dinitrobenzylverbindungen, die sie aus dem zuerst von Krassusky[3]) dargestellten o-p-Dinitrobenzylchlorid erhalten hatten, unter anderen auch aus o-p-Dinitrobenzylanilin. Unter Benützung dieser Verbindungen erhielt auch Sachs in Gemeinschaft mit Everding den Aldehyd, allerdings auf etwas anderem Wege als Friedländer und Cohn. Diesem Verfahren ist aber das von Sachs und Kempf ausgearbeitete bei weitem vorzuziehen. Letztere fanden, dass sich 2-4-Dinitrotoluol und p-Nitrosodimethylanilin kondensieren lassen, und dass das Kondensationsprodukt bei der Behandlung mit Mineralsäuren in Dimethyl-p-phenylendiamin und 2-4-Dinitrobenzaldehyd zerfällt. Die Kondensation und Spaltung lässt sich in folgenden Formeln ausdrücken:



---

[1]) B. B. 35. 1225 und 1236. (1902).
[2]) B. B. 35. 1265. (1902).
[3]) Beilstein. Erg. Bd. II. 57.

II. 

Die experimentelle Ausführung geschieht in folgender Weise:

91 gr 2-4-Dinitrotoluol[1]) und 80 gr Nitrosodimethylanilin[1]) werden in 500 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst und mit 150 gr Krystallsoda 5 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Während des Kochens scheidet sich das Kondensationsprodukt in dunkelgrünen Brocken ab, die die ganze Flüssigkeit erfüllen. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt und mit mehreren Litern kochenden Wassers, in welchem das Kondensationsprodukt ganz unlöslich ist, ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 134 gr. = 81%.

Die Spaltung des Kondensationsproduktes tritt schon beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur ein. Man verwendet am besten Salpetersäure. Das Kondensationsprodukt wird ohne weitere Reinigung in einer geräumigen Flasche mit $^1/_2$—1 l verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,170) und $^1/_2$ l Benzol mehrere Stunden auf der Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Dann wird die schwarze, dickliche Flüssigkeit filtriert und die Benzolschicht abgehoben. Diese ist sehr dunkel gefärbt. Das Benzol kann zur Gewinnung des Aldehyds nach dem Kochen mit Tierkohle einfach abdestilliert werden, wobei der Aldehyd als dunkles, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Öl zurückbleibt. Ich habe indessen vorgezogen, den Aldehyd als Natriumbisulfitverbindung zu fällen. Die benzolische Aldehydlösung befand sich sich in einem dickwandigen Stutzen. Nach Zugabe von conc. Natriumbisulfitlösung und kräftigem Umrühren erstarrt die Flüssigkeit sofort zu einem Brei. Die Natriumbisulfitverbindung wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Die Benzollösung ist dunkelrotbraun gefärbt und enthält die Verun-

[1]) Die Präparate wurden von den Höchster Farbwerken bezogen.

reinigungen, während die Bisulfitverbindung des Aldehyds nur schwach gelb ist. Man löst die Bisulfitverbindung in heissem Wasser, das sich in einer Porzellanschale befindet, gibt verdünnte Schwefelsäure zu und kocht, bis keine Dämpfe von schwefliger Säure mehr entweichen, was nach $1^1/_2$—2 Stunden der Fall ist. Der Aldehyd, der mit Wasserdämpfen praktisch nicht flüchtig ist, scheidet sich hierbei als braunes Öl ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Auf diese Art erhalten, ist er für die weitere Behandlung rein genug, während der durch Abdestillieren aus Benzollösung erhaltene, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden muss. Die Ausbeute an Aldehyd beträgt 70 gr = 88%.

Zur partiellen Reduktion muss der Aldehyd in das Aldoxim übergeführt werden, da der freie Aldehyd beim Behandeln mit Schwefelammonium verharzt.

25,63 gr Dinitrobenzaldehyd werden in alkoholischer Lösung mit 10 gr salzsaurem Hydroxylamin und 8 gr wasserfreier Soda, welche in wenig Wasser gelöst sind, $3^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Der Alkohol wird abdestilliert und das zurückbleibende Öl in Wasser geschüttet, wobei es krystallinisch erstarrt. Sachs unterlässt die Angabe über einen Zusatz von Soda, welcher jedoch nötig ist, da das Oxim schon durch geringe Mengen verdünnter Salzsäure gespalten wird.

Die Reduktion des Dinitrobenzaldoxims geschieht auf folgende Weise: 5 gr Dinitrobenzaldoxim werden in 20 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung unter Umschütteln in 30 ccm starkes Schwefelammonium gegossen. Man erwärmt noch 10 Minuten auf dem Wasserbad, wobei eine klare dunkelrote Lösung entsteht. Beim Abkühlen scheidet sich das gewünschte Produkt als gelbrotes Pulver aus, welches abfiltriert und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. p-Amidonitrobenzaldoxim krystallisiert in feinen verfilzten Nadeln von orangegelber Farbe. Der Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit Sachs und Kempf zu 177 bis 178° gefunden.

Der Ersatz der Amidogruppe durch Brom kann auf

zwei Wegen geschehen. Zunächst kann man nach Sachs und Sichel[1]) das Nitroamidobenzaldoxim (19 gr) mit einer Lösung von 100 gr Ferrisulfat in 250 ccm conc. Bromwasserstoffsäure versetzen und die Mischung mit Wasserdampf destillieren. Neben dem Ersatz der Amidogruppe durch Brom, wird hierbei gleichzeitig das Oxim gespalten, so dass man 2 Nitro-4-Brombenzaldehyd erhält. Ueber den Mechanismus der Reaktion ist nichts näheres bekannt. Die Ausbeute beträgt 32,7%.

Der zweite Weg[2]) führt über die Diazoverbindung und liefert bessere Ausbeuten. 3,6 gr 2-4-Nitroamidobenzaldoxim werden mit einer Mischung von 40 ccm conc. Bromwasserstoffsäure und 15 ccm Wasser übergossen und die entstehende fast klare Lösung mit 3 gr Natriumnitrit in 5 ccm Wasser diazotiert. Dann gibt man allmählich unter Umschütteln Kupferpaste[3]) zu und destilliert nach einiger Zeit mit Wasserdampf. Der Brom-Nitrobenzaldehyd geht als gelbes Öl über, das schon im Kühler erstarrt. Der Aldehyd krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen weissen Nadeln, die bei 97—98° schmelzen. Eine Ausbeute von 83,71%, wie sie Sachs und Kempf angeben, konnte ich nicht erreichen, sondern nur 60%. Es erhält ja auch Gattermann[4]) bei einfacheren Körpern bei dieser Reaktion keine so hohen Ausbeuten. z. B.:

o-Chlortoluol aus o-Toluidin in einer Ausbeute von 66,3%
p- „ „ p- „ „ „ „ „ 63,8%
m-Chlorbenzaldehyd aus m-Nitrobenzaldehyd „ „ 50%

Die Reduktion des 4-Brom-2-Nitrobenzaldehyds mit Titanchlorid[5]) analog der des 4-Chlor-2-Nitrobenzaldehyd von Sachs und Sichel[6]) schien mir nicht sehr zweckmässig, besonders wenn man mit grösseren Mengen arbeitet. Ich

---

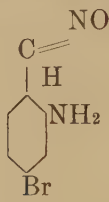
[1]) B. B. 37. 1861 und 1867.
[2]) Sachs und Kempf. B. B. 36. 3302. (1903).
[3]) Gattermann. B. B. 23. 1218. (1890).
[4]) B. B. 23. 1221. (1890).
[5]) Ueber Reduktion mit Titanchlorid. Knecht. B. B. 35. 2712. (1902).
[6]) B. B. 37. 1873. (1904).

fand, dass für diesen Zweck Ferrosulfat und Ammoniak sehr geeignet ist, wie man sich ja auch dieses Reduktionsmittels bei der Darstellung des o-Amidobenzaldehyds aus o-Nitrobenzaldehyd bedient. Ich verfuhr auf folgende Weise: 3 gr 4-Brom-2-Nitrobenzaldehyd werden in 50 ccm Alkohol gelöst und dazu unter gutem Schütteln 30 gr Eisensulfat in 80 gr Wasser zugegeben. Durch den Alkohol fällt etwas Ferrosulfat aus, was jedoch nicht von Bedeutung ist. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad auf $90-100^0$ und fügt in einem Zeitraum von 10 Minuten 100 ccm Ammoniak unter kräftigem Umschütteln portionsweise zu. Die Flüssigkeit muss stark nach Ammoniak riechen. Ist das nicht der Fall so muss man noch etwas hinzufügen. Es wird dann sofort mit Wasserdampf destilliert. Als Vorlage benützt man eine Saugflasche, welche man mit dem Kühler verbindet. Man kann dann die Ammoniakdämpfe mit der Saugpumpe entfernen und braucht nicht unter dem Abzug zu arbeiten. Es geht zuerst der Alkohol über, welcher keinen Aldehyd mitführt. Kommen die ersten milchig aussehenden Tropfen, so wechselt man die Vorlage. Der 4-Brom-2-Amidobenzaldehyd scheidet sich in glänzenden Blättchen aus, die sehr dem o-Amidobenzaldehyd gleichen. Aus Ligroïn umkrystallisiert, schmolz der Körper bei 85^0. Die Ausbeute betrug 1,5 gr $= 60\%$. Der Aldehyd ist in den gebräuchlichen org Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Essigsäure. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt er bei schwachem Erwärmen einen Silberspiegel. Dagegen gelang es mir nicht, durch Schütteln der ätherischen Lösung mit conc. Natriumbisulfitlösung eine Doppelverbindung mit diesem Reagenz zu bekommen. Die Analyse bestätigt das Vorliegen eines Brom-Amidobenzaldehyds.

0,2884 gr Subst. gaben 0,4468 gr CO_2 und 0,0896 gr H_2O
0,3170 gr Substanz gaben 20,4 ccm N bei 23^0 C. und 715 mm Druck.

C_7H_6ONBr	berechnet:	$42{,}00\%$ C,	$3{,}01\%$ H,	$7{,}02\%$ N
	gefunden:	$42{,}17\%$ C,	$3{,}40\%$ H,	$6{,}99\%$ N.

4-Brom-2-Amidobenzaldoxim.



Das Oxim kann man auf zwei Arten erhalten. Erstens aus dem 4-Brom-2-Amidobenzaldehyd auf die gewöhnliche Weise und zweitens aus dem 4-Brom-2-Nitrobenzaldoxim durch Reduktion. Im ersten Falle wurde 1 gr 4-Brom-2-Amidobenzaldehyd in Alkohol gelöst und mit 0,5 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,3 gr entwässerter Soda 3 Stunden unter Rückfluss gekocht. Durch Zusatz von Wasser scheidet man das Oxim ab, welches abgesaugt auf Ton getrocknet und aus Amylalkohol umkrystallisiert wird. Aus gewöhnlichem Alkohol erhält man den Körper amorph. Aus Amylalkohol krystallisiert, bildet er kleine weisse Nadeln, die bei 194° schmelzen.

Das für das zweite Verfahren nötige 4-Brom-2-Nitrobenzaldoxim wurde nach Sachs und Sichel[1]) dargestellt, welche einen Schmelzpunkt von 164° angaben. Ich fand den Schmelzpunkt, nach dem ich 3 Mal aus verdünntem Alkohol (1 Teil Alkohol, 2 Teile Wasser) umkrystallisiert hatte bei 154,5; nach dem Umkrystallisieren des Oxim aus Benzol bleibt dieser Schmelzpunkt konstant.

Zur Reduktion wurden 10 gr 2-Nitro-4-Brombenzaldoxim in 100 ccm Alkohol gelöst mit 80 ccm starkem Schwefelammonium versetzt und ½ Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten fällt auf Zugabe von Wasser das Oxim des 2-Amido-4-Brombenzaldehyds in stark voluminösen, eigelben Flocken aus. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton wurde ebenfalls aus Amylalkohol umkrystallisiert und daselbe in Nadeln vom Schmelzpunkt 194° krystallisierende Produkt erhalten, wie bei der Darstellung auf dem

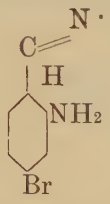
[1]) B. B. 37. 1868.

ersten Wege. Eine Mischprobe beider Produkte zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0,2443 gr Subst. gaben 0,3466 gr CO_2 und 0,0726 gr H_2O
0,2802 gr Substanz gaben 33,8 ccm N bei 24° C und 714 mm Druck.

$C_7H_7ON_2Br$: berechnet: 39,06% C, 3,25% H, 13,02% N
gefunden: 38,78% C, 3,30% H, 13,04% N.

4-Brom-2-Amidobenzaldehydhydrazon.



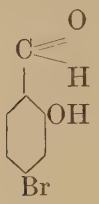
1,5 gr 4-Brom-2-Amidobenzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig versetzt Zur Vollendung der Reaktion erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbad; fällt mit Wasser und saugt ab Das Hydrazon krystallisiert aus Eisessig in glänzenden, weissen Blättchen, die bei 215° schmelzen. Die Ausbeute betrug 1,45 gr.

Das Hydrazon ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Mit roher conc. Schwefelsäure gibt es eine tiefblaue Färbung, die bei längerem Stehen oder bei Zugabe von Wasser verschwindet. Die Reaktion verdankt dem Gehalt von salpetriger Säure in der rohen Schwefelsäure ihr Entstehen. Sie ist analog der Bülow'schen Reaktion, bei welcher Eisenchlorid als Oxydationsmittel in Anwendung kommt und wurde auch bei allen andern untersuchten Hydrazonen beobachtet.

0,1800 gr Subst. gaben 0,3542 gr CO_2 und 0,0678 gr H_2O
0,1210 gr Substanz gaben 16,4 ccm N bei 21° C und 723 mm Druck.

$C_{13}H_{12}N_3Br$: berechnet: 53,80% C, 4,13% H, 14,51% N
gefunden: 53,67% C, 4,18% H, 14,93% N.

4-Brom-Salicylaldehyd.



Der Ersatz der Amidogruppe des 4-Brom-2-Amidobenzaldehyds durch Hydroxyl über die Diazogruppe machte insofern Schwierigkeit, als sich der Amidoaldehyd in Säuren in der Kälte nicht löst. Will man durch Erwärmen nachhelfen, so verwandelt er sich zum grössten Teil in ein unlösliches rotbraunes Harz. Der 4-Bromamidobenzaldehyd verhält sich hier also analog dem o-Amidobenzaldehyd. Ein Versuch, ob es nötig ist, den Aldehyd in Lösung zu haben, bejahte diese Frage; denn als ich 2 gr 4-Brom-2-Amidobenzaldehyd in verdünnter Schwefelsäure lediglich aufgeschlämmt diazotierte, erhielt ich nach dem Verkochen bei der Destillation mit Wasserdampf nur 0,2 gr eines weissen krystallinischen Körpers, der 4-Bromsalicylaldehyd war. Ich brachte nun den 4-Brom-2-Amidobenzaldehyd in Lösung, indem ich Essigsäure anwandte und führte die Reaktion in folgender Weise durch: 2 gr 4 Brom-2-Amidobenzaldehyd werden in 50%iger Essigsäure gelöst, wozu etwa 100 ccm nötig sind. Man gibt dann 5—10 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und lässt bei 45—50° unter Rühren mit der Turbine eine Lösung von 1,5 (theor. 0,7) gr Natriumnitrit in 50 ccm Wasser zutropfen. Man erwärmt hierauf langsam auf 90°, welche Temperatur man beibehält, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Man lässt nun erkalten, neutralisiert die Lösung annähernd mit festem Natriumbicarbonat und destilliert den Aldehyd mit Wasserdampf. Er geht hierbei als schwach gelbes Öl über, das in der Vorlage erstarrt. Die Ausbeute betrug 0,6 gr Rohprodukt. Aus dem Filtrat wurde durch Zusatz einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure noch 0,45 gr als Hydrazon

gefällt, was 0,31 gr Aldehyd entspricht. Im Ganzen wurde also 0,91 gr = 45,5% erhalten.

Fügt man zur wässrigen Lösung des 4-Bromsalicylaldehyds etwas Eisenchlorid, so färbt sich dieselbe rotviolett. Sind jedoch von der Darstellung her noch geringe Mengen von salpetriger Säure vorhanden, so wird die Färbung, wie bei den anderen Isomeren verhindert. Der Aldehyd ist in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer dagegen in Wasser. Aus heissem, verdünntem Alkohol scheidet er sich beim Abkühlen als Emulsion ab. Erst bei längerem Stehen tritt Krystallisation ein. Er bildet dann lange weisse Nadeln, die bei 52° schmelzen. Der Geruch ist angenehm aromatisch, in der Hitze etwas stechend. In Folge der Gegenwart eines Phenolhydroxyls ist der Aldehyd in verdünnter Natronlauge löslich. Aus der schwach gelben Lösung wird er durch Säure wieder ausgefällt. Der Aldehyd verbindet sich mit Natriumbisulfit. Die Doppelverbindung zeigt jedoch nicht die Schwerlöslichkeit anderer Aldehydbisulfitverbindungen. Die isomeren Bromsalicylaldehyde gleichen sich hierin. Mit ammoniakalischer Silberlösung gibt er einen Silberspiegel.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,4010 gr Subst gaben 0,6190 gr CO_2 und 0,0980 gr H_2O
0,2214 „ „ „ 0,2056 gr AgBr.

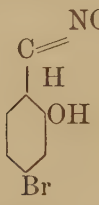
$C_7H_5O_2Br$: berechnet: 41,80% C, 2,49% H, 39,80% Br
gefunden: 42,10% C, 2,70% H, 39,60% Br.

Das aus dem Filtrat mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig gefällte Hydrazon setzt sich nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad in orangegelben Flocken ab. Nach dem Absaugen wurden diese aus 30%iger Essigsäure umkrystallisiert und gaben dann kleine gelbe rautenförmige Blättchen, die bei 145° schmelzen. Das Hydrazon gibt mit roher conc. Schwefelsäure eine tief grüne Färbung, die beim Stehen tief dunkel rotbraun wird und dann in eine Missfarbe übergeht. Bei Zugabe von Wasser verschwindet sie.

0,1822 gr Substanz gaben 15,8 ccm N bei 18° C und 725 mm Druck.

$C_{13}H_{11}ON_2Br$: berechnet: 9,62% N
gefunden: 9,74% N.

4-Brom-Salicylaldoxim.

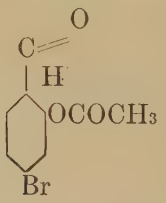


0,5 gr 4-Bromsalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit 0,4 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,35 gr Soda $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss gekocht. Das Oxim wurde mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann mikroskopisch kleine weisse Stäbchen, die bei 151° schmelzen. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Oxim ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Alkalien, aus deren Lösung es durch CO_2 wieder gefällt wird.

0,2004 gr Substanz gaben 11,8 ccm N bei 15° C und 724 mm Druck

$C_7H_6O_2NBr$: berechnet: 6,49% N
gefunden: 6,65% N.

4-Brom-Acetsalicylaldehyd.



0,8 gr 4-Bromsalicylaldehyd wurden in etwas Essigsäureanhydrid gelöst und mit einem Tropfen conc. Schwefel-

säure versetzt. Es wurde noch einige Minuten auf dem Wasserbad gelinde erwärmt und dann in Wasser gegossen Die Acetylverbindung scheidet sich hierbei in weissen Flocken ab, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, kleine Nadeln geben. Ausbeute 0,75 gr. Schmelzpunkt 92°.

0,2437 gr Subst. gaben 0,3966 gr CO_2 und 0,0640 gr H_2O

$C_9H_7O_3Br$: berechnet: 44,45% C 2,88% H
gefunden: 44,38% C 2,91% H.

Von dem Acetylsalicylaldehyd wurde auf die übliche Weise noch das Oxim dargestellt. Es bildet grosse weisse Nadeln, die bei 133° schmelzen.

0,1860 gr Substanz gaben 8,6 ccm N bei 19° C und 722 mm Druck

$C_9H_8O_3NBr$: berechnet: 5,40% N
gefunden: 5,14% N.

Da der beschriebene Weg zur Darstellung des 4-Bromsalicylaldehyds sehr langwirrig ist, wird naturgemäss auch die schliessliche Ausbeute gering. Von 100 gr Dinitrotoluol ausgehend, bekommt man im besten Fall 8 gr 4-Bromsalicylaldehyd.

Sehr vereinfachen würde sich die Darstellung des 4-Bromsalicylaldehyds, wenn es gelänge, durch direktes Bromieren des o-Nitro- oder o-Amidobenzaldehyds zu 4-Bromderivaten zu gelangen. Ich versuchte daher auf diesem Wege den Aldehyd zu erhalten und gab zu einer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in Chloroform 1 Mol Brom. Es fand keine Einwirkung statt, selbst Kochen und Zusatz eines Halogen-Ueberträgers (Fe) änderte nichts. Um eine Einwirkung zu erzwingen, erhitzte ich nun 1 Mol o-Nitrobenzaldehyd mit 1 Mol Brom im Einschlussrohr 2 Stunden auf 80—100°. Aber jetzt war die Einwirkung weiter gegangen. Ich erhielt einen rotbraunen Körper, der nach Sublimieren kleine gelbe Nadeln bildete und keine Aldehydeigenschaften mehr besass. Der Körper zeigte vielmehr Säurecharakter. Er löste sich leicht in Natronlauge oder

Barytwasser und wurde aus diesen Lösungen durch Mineralsäure wieder gefällt. Der Schmelzpunkt lag bei 228°. Eine nähere Untersuchung des Körpers habe ich nicht vorgenommen.

„Nach den bisherigen Erfahrungen erschwert die Anwesenheit von einer und in noch höherem Masse von zwei substituierenden Gruppen mit doppelten Bindungen (SO_3H, NO_2, COH etc.) die weitere Substitution des Benzolkerns, während Substituenten mit einfachen Bindungen (OH, NH_2 etc.) sie erleichtern[1])." Es kann kann daher nicht überraschen, dass sich der Eintritt von Brom in o-Nitrobenzaldehyd nur schwierig bewerkstelligen lässt und dann von Komplikationen begleitet ist, während die Substitution beim o-Amidobenzaldehyd äusserst leicht von statten geht, so leicht, dass gleich 2 Atome Brom eintreten. Ich arbeitete in wässriger oder in alkoholischer Lösung und gleich nach Zugabe der ersten Tropfen Bromwasser, resp. Brom in Alkohol gelöst, entstand Dibromamidobenzaldehyd. Wird die Bromierung in Chloroform oder Aetherlösung vorgenommen, so bilden sich auffallender Weise harzige Körper, welche nicht krystallisierten und in Aether unlöslich waren.

Zur Darstellung des o-Amidobenzaldehyds verfährt man nach den Angaben von Bamberger und Demuth[2]) folgendermassen: 8 gr o-Nitrobenzaldehyd[3]) werden in einer etwa 90° heissen Lösung von 140 gr Eisenvitriol und 240 ccm Wasser + 3 ccm $^1/_5$ n. Salzsäure suspendiert und unter Schütteln mit 25 ccm conc. Ammoniak versetzt; der mit Pfropfen und Luftkühlrohr verschlossene Kolben wird solange in 90° heissem Wasser umgeschwenkt, bis sein Inhalt gelb ist; nach Zusatz weiterer 10 ccm Ammoniak schüttelt man abermals bei 90° bis zum Umschlag von Grün in Gelb. Diese Operation wird ein drittesmal wiederholt und dann noch soviel Ammoniak hinzugefügt, bis nach

[1]) Friedländer B. B. 35. 1265. (1902).

[2]) B. B 34. 1330. (1901).

[3]) Von den Höchster Farbwerken zu dem billigsten Preis von 1 Mk. pro 100 gr zu beziehen.

Wegnahme des Korkes die entweichenden Dämpfe Lackmuspapier deutlich bläuen. Sofort nach beendigter Reduktion wird mit Dampf destilliert, welcher den Aldehyd in Form weisser, perlmutterglänzenden Blättchen mit sich nimmt. Sobald das Destillat klar ist, wechselt man die Vorlage. Fraktion I wird filtriert und das Filtrat mit Fraktion II vereinigt. Gibt man nun zu dieser wässrigen Lösung überschüssiges Bromwasser, so fällt Dibromamidobenzaldehyd in eigelben Flocken aus, welche nach dem Absaugen aus verdünntem Alkohol und für die Analyse noch aus Benzol umkrystallisiert wurden. Man erhält so den Aldehyd in schönen hellgelben Nadeln, die bei 137,5 schmelzen. Der bei der Wasserdampfdestillation sogleich in fester Form erhaltene Amidobenzaldehyd wurde in alkoholischer Lösung bromiert. Die Ausbeute ist dabei fast quantitativ. Ich erhielt zum Beispiel aus 0,66 gr o-Amidobenzaldehyd gelöst in 50 ccm Alkohol nach dem Versetzen mit alkoholischer Bromlösung und Ausfällen mit Wasser 1,49 gr Rohprodukt = 98% der Theorie. Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol und Aether, von mittlerer Löslichkeit in Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Eine Natriumbisulfitverbindung darzustellen, gelang nicht. Ebenso bemühte ich mich vergebens Salze darzustellen. Löst man zum Beispiel den Aldehyd in conc. Schwefelsäure und fällt dann mit Wasser, so erhält man ihn unverändert zurück. Er gleicht hier in seiner Muttersubstanz dem o-Amidobenzaldehyd; ebenso verhält sich auch der 4-Brom-o-Amidobenzaldehyd.

Analyse:

0,4400 gr Subst. gaben 0,4857 gr CO_2 und 0,0792 gr H_2O

0,5928 gr Substanz gaben 28,2 ccm N bei 21° C und 719 mm Druck

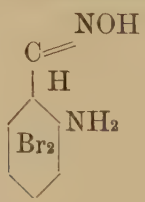
0,2276 gr Substanz gaben 0,3050 AgBr.

$C_7H_5ONBr_2$:	berechnet:	30,10% C	1,79% H
		5,01% N	57,35% Br
	gefunden:	30,04% C	2,00% H
		5,22% N	57,15% Br

Denselben Dibromamidobenzaldehyd haben Bamberger und Demuth[1]) erhalten als sie auf das Diazoniumperbromid des o-Amidobenzaldehyds Ammoniak einwirken liessen. Sie wollten so zum o-Azidobenzaldehyd gelangen, erhielten aber einen dibromierten o-Amidobenzaldehyd. Nach ihren Angaben verfährt man auf folgende Weise:

3 gr o-Amidobenzaldehyd werden mit möglichst wenig Eisessig bis zur völligen Lösung verrieben und unter Abkühlen mit einer Kältemischung und Rühren mit 20 ccm auf -5^0 abgekühlter starker Salzsäure versetzt; dann lässt man die conc. Lösung von 2 gr Natriumnitrit zutropfen, verdünnt mit Wasser und bringt das Perbromid durch Zusatz von Brom, gelöst in Bromkaliumlösung (8 gr BrK, 20 gr H_2O, 8 gr Br.) zur Abscheidung. Der hierbei entstehende dicke gelbe Krystallbrei wird abgesaugt, mit Eiswasser gut ausgewaschen und sofort in stark gekühltes, conc. Ammoniak portionsweise eingetragen. Sie erhielten 4,8 gr Rohprodukt, aus dem sich durch 20-stündige Dampfdestillation 3,18 gr roher Dibromamidobenzaldehyd abtreiben lassen. Den Schmelzpunkt geben Bamberger und Demuth zu 137—137,5 an.

Dibrom-o-Amidobenzaldoxim.



3 gr Dibrom-o-Amidobenzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit 0,8 gr Hydroxylamin-chlorhydrat und 0,6 gr

[1]) B. B. 34. 1338. (1901).

entwässerter Soda 45 Minuten auf dem Wasserband gekocht. Man fällt das Oxim mit Wasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Es bildet dann kleine weisse verfilzte Nadeln, die bei 186° schmelzen. Ausbeute quantitativ. Bamberger und Demuth[1]), die das Oxim ebenfalls dargestellt haben, fanden einen corr. Schmelzpunkt von 189°.

0,2364 gr Substanz gaben 20 ccm N bei 17° C und 730 mm Druck.

$C_7H_6ON_2Br_2$: berechnet: 9,53% N
gefunden: 9,56% N.

Dibrom-o-Amidobenzaldehydhydrazon.

3 gr Dibrom-o-Amidobenzaldehyd wurden in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Phenylhydrazin, gelöst in Essigsäure, versetzt. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in schönen gelben Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt ist 143°.

0,3126 gr Substanz gaben 32,2 ccm N bei 18° C und 728 mm Druck.

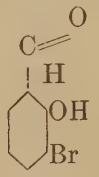
$C_{13}H_{11}N_3Br_2$: berechnet: 11,39% N
gefunden: 11,58% N.

---

[1]) B. B. 34. 1327. (1901).

II.

3-Brom-Salicylaldehyd.



Ein Weg zur Darstellung dieses Körpers bot sich ausgehend vom 3-Nitrosalicylaldehyd durch Reduktion der Nitrogruppe und Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Ein fraglicher Punkt dabei war lediglich die Angabe von Taege[1]), dass im sämtliche Amidierungsversuche missglückt seinen. Es gelang mir jedoch, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure zu einer Zinndoppelverbindung des Amidosalicylaldehyds zu kommen. Allerdings konnte ich den Amidosalicylaldehyd selbst daraus nicht erhalten, was aber für die Ueberführung in 3-Bromsalicylaldehyd gar nicht nötig ist. Die Zinndoppelverbindung lässt sich nämlich ohne Schwierigkeit diazotieren und gibt beim Eintragen in die Sandmeyer'sche Lösung von Kupferbromür den gesuchten 3-Bromsalicylaldehyd.

Ueber die Nitrierung des Salicylaldehyds hat W. v. Miller[2]) eine empfehlenswerte Vorschrift gegeben, nach welcher ich meinen 3-Nitrosalicylaldehyd dargestellt habe. 1 Teil Salicylaldehyd wird in 5 Teilen Eisessig gelöst und hierzu unter Eiskühlung und Rühren mit der Turbine 1,5 Teile rauchende Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48

[1]) B. B. 20. 2109. (1887).
[2]) B. B. 20. 1928. (1887).

tropfenweise zugegeben. Die Lösung befindet sich zweckmässig in einem starkwandigen Stutzen. Die Temperatur darf 15° nicht übersteigen. Es ist nötig, dass man die Salpetersäure nur ganz langsam zugibt, weil sich sonst mit einem Male das Nitrierungsgemisch trotz Eiskühlung über 100° erwärmt und grosse Mengen von Stickoxyden ausstösst. Es entsteht in diesem Falle nur der 5-Nitrosalicylaldehyd und in schlechter Ausbeute. Ist alle Salpetersäure zugegeben, wofür man bei 50 gr Salicylaldehyd eine Stunde rechnen kann, so nimmt man den Stutzen aus dem Eis und lässt ihn bei Zimmertemperatur stehen. Nach kurzer Zeit erwärmt sich das Gemisch von selbst. Die Temperatur steigt zuerst langsam, von 30° ab aber schnell, so dass man den Stutzen in der Hand halten muss, um bereit zu sein, die Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser zu giessen, so bald die Temperatur droht, 40° zu übersteigen. Einmal über 40° angelangt, steigt die Temperatur fast augenblicklich über 100° und das Nitrierungsgemisch ist ebenfalls unbrauchbar. Im Eiswasser erstarrt der Nitrosalicylaldehyd sofort. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Trennung der beiden entstandenen Isomeren gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze. 100 gr des Gemisches der Nitrosalicylaldehyde werden in 750 ccm Wasser, in welchem 25 gr Natriumhydroxyd gelöst sind, eingetragen. Dabei entstehen sofort die Natriumsalze der Nitrosalicylaldehyde, die sich beim Erwärmen zu einer rotbraunen Flüssigkeit auflösen. Beim Erkalten scheiden sie sich als nadelige, gelbrote Krystallmasse ab, die nach längerem Stehen abgesaugt wird. Die Mutterlauge enthält nur noch wenig Natriumsalz, das sich durch Einengen gewinnen lässt. In dem abgesaugten Krystallgemisch kann man die hellgelben Nadeln des 5-Nitrosalicylaldehydnatriums neben den ziegelroten des 3-Nitrosalicylaldehydnatriums mit freiem Auge erkennen. Die Natriumsalze werden in so viel heissem Wasser, als zur Lösung nötig ist, gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz des 5-Nitrosalicylaldehyds aus. Die Mutterlauge wird auf $^1/_4$ ihres Volumens eingedampft

und gibt nun beim Erkalten ziegelrote Nadeln des 3-Nitrosalicylaldehydnatriums. Man krystallisiert das Salz noch einmal aus Wasser um, löst es dann in heissem Wasser und gibt verdünnte Schwefelsäure zu. Die tiefrote Farbe verschwindet sofort und es entsteht ein rein weisser Niederschlag von 3-Nitrosalicylaldehyd. Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert, schmilzt er bei 109—110°. Ich erhielt so aus 100 gr Salcylaldehyd 35 gr 5-Nitrosalicylaldehyd und 25 gr 3-Nitrosalicylaldehyd. Die Verluste entstehen beim Umkrystallisieren und dadurch, dass ein Teil von der Salpetersäure zur Nitrosalicylsäure oxydiert wird.

Die ersten zum Zwecke der Reduktion und zum Ersatz der Amidogruppe durch Brom unternommen Versuche machte ich mit dem 5-Nitrosalicylaldehyd, weil ich so zu einem bekannten Produkt, dem 5-Brom-Salicylaldehyd kommen musste. In analoger Anwendung der so gemachten Erfahrungen musste der 3-Bromsalicylaldehyd zu erhalten sein.

Die Reduktion des 5-Nitrosalicylaldehyds geschah in folgender Weise: 3 gr Aldehyd wurden fein verrieben und in eine kalte Lösung von 12 gr Zinnchlorür in 70 ccm conc. Salzsäure eingetragen. In der Kälte vollzieht sich die Reaktion nicht. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad unter kräftigem Umschütteln. Nach wenigen Minuten scheidet sich die Zinndoppelverbindung in Form eines gelben feinen Niederschlags aus. Filtriert man über Glaswolle ab, so kann man beim Abkühlen des Filtrats die Zinndoppelverbindung in derben Krystallen bekommen. Beim Stehen an der Luft oder beim Zusammenbringen mit Wasser gibt die Verbindung Salzsäure ab und wird schön rot. Für die Reduktion ist die theoretisch errechnete Menge von Zinnchlorür am besten. Ein zuviel an Reduktionsmittel verringert die Ausbeute. Die nötige Menge ergibt sich aus der Gleichung:

$$— NO_2 + 3\,SnCl_2 + 6\,HCl = — NH_2 + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

Die so erhaltene Suspension der Zinndoppelverbindung wird direkt diazotiert. Man kühlt in einer Kältemischung gut ab und gibt gekühlte Natriumnitritlösung zu, bis Jod-

kaliumstärkepapier kräftig blau gefärbt wird. Zuvor bereitet man sich eine Mischung, welche 10 gr $CuSO_4$, 24 gr BrK, 65 gr H_2O, 9 gr H_2SO_4 und 16 gr Kupferdrehspähne enthält. Diese Mischung, welche sich in einem mit Steigrohr versehenen Rundkolben befindet, wird etwa eine Stunde gekocht. In diese siedende Lösung gibt man portionsweise die Diazolösung. Bei jeder Zugabe findet eine kräftige Gasentwicklung statt. Man muss dafür sorgen, dass das Steigrohr nur wenige cm über der Oberfläche der Flüssigkeit endet, weil beim Herabfliessen der eiskalten Flüssigkeit an den Wänden des Kolbens, die Gefahr des Zerspringens sehr gross ist. Nachdem die Diazolösung zugegeben ist, wird sofort mit Wasserdampf destilliert. Der Dampfstrom führt den entstandenen 5-Bromsalicylaldehyd in gelben Öltropfen mit sich, die schon im Kühler erstarren. Das erhaltene Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 104°; auch eine Mischprobe mit einem auf gewöhnliche Weise erhaltenen Präparat zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Nachdem ich so die Brauchbarkeit der Reaktion erprobt hatte, verfuhr ich zur Darstellung des 3-Bromsalicylaldehyds genau so. Die durch Reduktion erhaltene Zinndoppelverbindung hat die gleiche Farbe wie bei dem isomeren Aldehyd, nur tritt hier der Farbenumschlag von hellgelb in rot bei Zugabe von Wasser nicht sofort ein, sondern erst nach einiger Zeit, aber die Nuance ist dieselbe. Bei der Wasserdampfdestillation erhielt ich 1,6 gr festes Produkt aus 3 gr 3-Nitrosalicylaldehyd und aus dem Filtrat konnte ich mit essigsaurem Phenylhydrazon noch 0,4 gr Hydrazon fällen, was 0,27 gr Aldehyd entspricht. Gesamtausbeute also 1,87 gr = 55% der Theorie. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Beim Abkühlen scheidet sich der Aldehyd zuerst als Emulsion aus, welche sich erst nach mehrstündigem Stehen zu grossen weissen Nadeln verdichtet. Man kann auch die Emulsion mit einigen Krystallen impfen und erhält dann nach kurzem

Schütteln den 3-Bromsalicylaldehyd in kleinen verwachsenen Nadeln. Der Schmelzpunkt des reinen Produkts liegt bei 49°. Der Aldehyd hat einen starken, an Jodoform erinnernden Geruch. Alkohol, Aether, Benzol und Essigsäure lösen ihn leicht; Wasser schwer. In Natronlauge oder Soda ist er mit gelber Farbe sehr leicht löslich. Mineralsäuren scheiden ihn aus dieser Lösung wieder ab. Natriumbisulfit verbindet sich mit dem Aldehyd zu einer Doppelverbindung, die jedoch nicht schwer löslich ist. Mit einem Tropfen Eisenchlorid gibt eine wässrige Lösung die rotviolette Färbung der Salicylderivate.

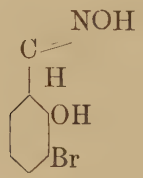
0,2030 gr Subst. gaben 0,3100 gr CO_2 und 0,0486 gr H_2O

0,2614 gr Substanz gaben 0,2428 gr BrAg.

$C_7H_5O_2Br$: berechnet: 41,80% C, 2,49% H, 39,80% Br

gefunden: 41,65% C, 2,66% H, 39,64% Br.

3-Bromsalicylaldoxim.



1 gr 3-Bromsalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit 0,8 gr salzsaurem Hydroxylamin und 0,7 gr Soda $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade gekocht. Das entstandene Oxim wurde mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann kleine weisse Nadeln, die bei 165° schmelzen Die Ausbeute ist quantitativ. Das Oxim löst sich leicht in Alkalien mit orangegelber Farbe. Von CO_2 wird es, im Gegensatz zum 4-Bromsalicylaldoxim, aus dieser Lösung nicht gefällt, wohl aber von Mineralsäure.

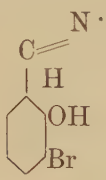
0,2512 gr Subst. gaben 0,3570 gr CO_2 und 0,0650 gr H_2O

0,1794 gr Substanz gaben 10,8 ccm N bei 21° C und 724 mm Druck.

$C_7H_6O_2NBr$: berechnet: 38,89% C, 2,77% H, 6,49% N

gefunden: 38,76% C, 2,88% H, 6,66% N.

3-Brom-Salicylaldehydhydrazon.



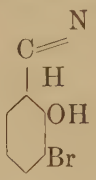
1 gr 3-Bromsalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure versetzt. Die Lösung färbt sich sofort rot. Es wurde noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und dann in Wasser gegossen. Das Hydrazon scheidet sich als dickflüssiges, rotbraunes Öl aus, welches an den Wänden des Gefässes festklebt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und eine zum Sieden erhitzte alkoholische Lösung des Öls mit Wasser versetzt, bis gerade eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in Krystallen ab, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren rein sind. Die Krystalle sind kleine goldgelbe glänzende Nädelchen, die bei 100° schmelzen. Ausbeute 0,7 gr.

0,2098 gr Substanz gaben 18,8 ccm N bei 21° C und 725 mm Druck.

$C_{13}H_{11}ON_2Br$: berechnet: 9,65% N

gefunden: 9,91% N.

3-Bromsalicylaldehyd-Semicarbazon.

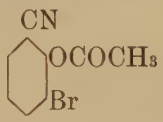


1 gr 3-Bromsalicylaldehyd wurde in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,8 gr (theor. 0,74) Semicarbazidchlorhydrat und 1 gr Natriumacetat in möglichst wenig Wasser versetzt. Ein Teil des Semicarbazons fällt sofort in gelben amorphen Flocken aus. Es wird noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, mit Wasser gefällt und abgesaugt. Beim Umkrystallisieren aus 30% Essigsäure erhält man es in äusserst feinen gelben Nadeln, die bei 266° schmelzen Das Semicarbazon ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, Ligroïn, unlöslich in Wasser, leicht in Essigsäure. In Alkalien löst es sich mit roter Farbe. Aus dieser Lösung wird es von Säuren wieder gefällt

0,2120 gr Substanz gaben 32,0 ccm N bei 21° C und 720 mm Druck.

$C_8H_8O_2N_3Br$: berechnet: 16,38% N
gefunden: 16,61% N.

3-Brom-o-Oxybenzonitril-acetat.



3 gr 3-Bromsalicylaldoxim wurden mit 25 gr Essigsäureanhydrid und 2 gr wasserfreiem Natriumacetat 4 Stunden unter Rückfluss auf dem Ölbad auf 160—170° erhitzt. Nach dem Erkalten ist die Flüssigkeit erfüllt mit Krystallen von Natriumacetat. Man giesst den Kolbeninhalt in Wasser, wobei nach Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrid das Nitrilacetat als braunes Öl zurückbleibt, welches

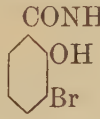
nach einiger Zeit erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man zuerst ein Emulsion, welche durch Impfen leicht zur Krystallisation zu bringen ist. Nach 2maligem Umkrystallisieren ist der Körper rein. Er bildet weisse Nadeln, die bei 49—50° schmelzen, also denselben Schmelzpunkt haben, wie der Aldehyd. Das Nitrilacetat ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser und kalter verdünnter Soda, sowie in Alkalien unlöslich. Beim Erwärmen mit letzteren geht es unter Verseifung mit gelber Farbe in Lösung. Die Ausbeute betrug 1,8 gr. 0,5 gr eines weniger reinen Produktes konnte noch aus dem Filtrat mit Benzol ausgeschüttelt werden.

0,4058 gr Substanz gaben 0,3156 gr AgBr.
I. 0,3047 gr Substanz gaben 16,8 ccm N bei 22° C und 716 mm Druck
II. 0,3934 gr Substanz gaben 22 ccm C bei 20° C und 714 mm Druck.

$C_9H_6O_2NBr$: berechnet: 33,35% Br 5,83% N
gefunden: 33,17% Br 5,85% N I.
6,00% N II.

Die Elementaranalyse ergab, obwohl sie mit dem gleichen Präparat ausgeführt wurde, für C stets Werte, die ca. 1,5% über dem berechneten lagen. Die Ursache dieser Differenz konnte ich nicht feststellen.

3-Brom-Salicylsäureamid.



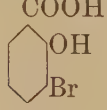
Behandelt man 3-Brom-o-Oxybenzonitril-Acetat in der Kälte mit conc. Schwefelsäure, so geht der Körper in Lösung. Die Verseifung zum Amid verlauft sehr rasch. Der Sicherheit halber liess ich jedoch die Lösung noch 1/4 Stunde stehen, bevor ich in Wasser goss. Das Amid fällt hierbei

in weissen, voluminösen Flocken aus. Lässt man die Lösung in conc. Schwefelsäure längere Zeit, z. B. 1—2 Tage stehen, so scheidet sich das Amid zum Teil in weissen, glänzenden Blättchen aus. Bis zur Säure schreitet die Verseifung unter den angegebenen Bedingungen nicht vor. Der Körper wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und so in feinen verästelten Nadeln erhalten, die bei 165° schmelzen. Zufällig ist dies auch der Schmelzpunkt seines Isomeren des 3-Bromsalicylaldoxims. Aus 3,4 gr Acetonitril erhielt ich so 2,8 gr Amid.

0,2494 gr Subst. gaben 0,3544 gr CO_2 und 0,0652 gr H_2O
I. 0,3023 gr Substanz gaben 0,2636 gr AgBr
II. 0,2940 „ „ „ 0,2542 „ „

$C_7H_6O_2NBr$: berechnet: 38,89% C, 2,77% H, 37,04% Br
gefunden: 38,76 C, 2,90% H, I. 37,18% Br
II. 36,88% Br.

3-Bromsalicylsäure.



Die Verseifung des Amids geschah durch Kochen mit Salzsäure. 2,5 gr Amid wurden in 150 ccm mässig conc. Salzsäure aufgeschlemmt und 2½ Stunden unter Rückfluss im Ölbad auf 160° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde etwas conc. Salzsäure zugegeben um entwichenes Salzsäuregas zu ersetzen. Beim Abkühlen scheiden sich grössere weisse Nadeln ab, die sich durch ihre Löslichkeit in ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak als Säure erweisen. Im Filtrat findet sich Chlorammonium, welches beim Kochen mit Kalilauge am Ammoniakgeruch nachgewiesen wurde. Die Ausbeute betrug 1,8 gr. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, leicht in Essigsäure, Benzol und Ligroïn, schwer in Wasser. Mit einem Tropfen Eisenchlorid gibt die wässrige Lösung die violette

Färbung, welche den Salicylderivaten eigen ist. Den Schmelzpunkt fand ich bei 184°.

Die Analyse bestätigt das Vorliegen einer Bromsalicylsäure:

0,3364 gr Subst gaben 0,4755 gr CO_2 und 0,0510 gr H_2O
0,2800 gr Substanz gaben 0,2412 gr AgBr.

$C_7H_5O_3Br$: berechnet: 38,71% C, 2,30% H, 36,87% Br
gefunden: 38,55% C, 2,38% H, 36,74% Br.

In der Litteratur sind zwei 3-Bromsalicylsäuren beschrieben. Hübner und Heinzerling[1]) erhielten aus der Brom-Amidobenzoësäure durch Diazotieren eine Bromsalicylsäure, für welche sie einen Schmelzpunkt von 219 bis 220 angaben. Die andere von Lellmann und Grothmann[2]) beschriebene 3-Bromsalicylsäure, wurde aus der 3-Brom-5-Amidosalicylsäure durch Diazotieren und anhaltendes Kochen der Diazolösung mit Alkohol erhalten. Ueber des Bleisalz gereinigt, bildete sie weisse Nadeln, die bei 184° schmolzen. Um die Konstitution der Säure festzustellen, erhitzten Lellmann und Grothmann die Säure 5—6 Stunden mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180°. Sie spaltet dann Kohlensäure ab und gibt o-Bromphenol, wodurch die ortho Stellung von Brom und Hydroxyl in der Bromsalicylsäure bestimmt ist. Die von mir erhaltene Bromsalicylsäure zeigt denselben Schmelzpunkt, so dass beide Säuren identisch sind. Gleichzeitig geht daraus hervor, dass die Säure von Hübner und Heinzerling etwas anderes als 3-Bromsalicylsäure gewesen sein muss.

[1]) Zeitschr. f. Chemie. 1871. 709.
[2]) B. B. 17. 2724. (1884).